

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERAL DE MINÉRIO DE ANATÁSIO PROVENIENTE DO DEPÓSITO DE TAPIRA

CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF AN ANATASE ORE FROM THE TAPIRA DEPOSIT

Gabriel Delier Santos da Silva

Aluno de graduação de Química 9º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Agosto de 2021/Julho de 2022
gabrieldelier@hotmail.com

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Doutor em Química
mcarneiro@cetem.gov.br

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Coorientador, Mestre em Química
aloliveira@cetem.gov.br

RESUMO

Anatásio (TiO_2), um dos minerais portadores de titânio, possui inúmeros depósitos pelo mundo. Porém, o processamento de minério de anatásio para obtenção de TiO_2 grau pigmento é dificultado pelas inúmeras impurezas presentes e pelo intercrescimento de diferentes minerais. Estas dificuldades tornam ineficazes os métodos físicos de concentração para a sua utilização como matéria-prima para as rotas do cloreto ou do sulfato. Deste modo, é imprescindível o desenvolvimento de novas rotas metalúrgicas para a utilização do anatásio. Este trabalho objetiva realizar a caracterização química e mineralógica de uma amostra de anatásio da mina de Tapira e propor uma rota de beneficiamento em escala de laboratório, para posteriormente obter um concentrado para o estudo de novas rotas hidrometalúrgicas de extração de titânio. A amostra é majoritariamente composta por: ferro, titânio, silício e alumínio e mineralogicamente composta por: quartzo, anatásio, goethita, hematita, magnetita, caulinita e crandalita. Quartzo, caulinita, crandalita e flogopita poderiam ser separados por densidade, utilizando iodeto de metileno. Estes minerais flutuam no meio denso, enquanto anatásio e demais minerais de ferro afundam. Ao submeter os produtos afundados à separação magnética, a magnetita, a ilmenita e a hematita serão removidas na fração magnética, produzindo então um concentrado não magnético de anatásio.

Palavras-chave: Anatásio; beneficiamento; meio denso; separação magnética.

ABSTRACT

Anatase (TiO_2), one of the titanium bearing-minerals, has numerous deposits around the world. However, processing anatase ore to obtain TiO_2 pigment-grade is hampered by the numerous impurities present and the intergrowth of different minerals. These difficulties render physical concentration methods ineffective for their use as a raw material for sulfate and chloride routes. Thus, the development of new metallurgical routes for the use of anatase is essential. This work aims to carry out the chemical and mineralogical characterization of an anatase sample from the Tapira mine and to propose a beneficiation route in laboratory scale, to later obtain a concentrate for the study of new hydrometallurgical routes of titanium extraction. The sample is mostly composed of: iron, titanium, silicon and aluminum and mineralogically composed of: quartz, anatase, goethite, hematite, magnetite, kaolinite and crandalite. Quartz, kaolinite, crandalite and phlogopite could be separated by density using methylene iodide. These minerals float in the dense medium, while anatase and the iron minerals sink. By subjecting the sunked products to magnetic separation, magnetite, ilmenite, and hematite would be removed in the magnetic fraction, thus producing a nonmagnetic anatase concentrate.

Keywords: Anatase; beneficiation; dense medium; magnetic separation.

1. INTRODUÇÃO

Titânio é o nono elemento de maior abundância na crosta terrestre. Dentre os minerais portadores de titânio, pode-se citar: o rutilo (TiO_2), ilmenita (FeTiO_3), leucóxênio ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$), anatásio (TiO_2), perovskita (CaTiO_3) e esfêno (CaTiSiO_5). Cerca de 90 - 95% do titânio extraído é aplicado na produção de TiO_2 grau pigmento (Winkler, 2003), devido à sua opacidade, inércia e alto índice de refração. Possui também aplicações nos mais diversos ramos industriais, como na indústria de cosméticos, porcelanas e cerâmicas, componentes eletrônicos, alimentícia, farmacêutica e ligas metálicas (Haider et al., 2019; Zhang et al., 2011). Atualmente, a produção de TiO_2 pode seguir duas rotas: sulfatação e cloretação. A rota mais adequada depende do tipo de mineral portador de titânio. Dentre os minerais portadores, anatásio possui inúmeros depósitos pelo mundo, destacando-se no Brasil os depósitos localizados nos municípios de Catalão, Salitre, Tapira, Serra Negra e Serra de Maicuru. Apesar de uma reserva significativa, o processamento do minério de anatásio para obtenção de TiO_2 é dificultado pelo número impurezas presentes. Além disso, diferentes minerais inter Crescem entre si e as impurezas também estão distribuídas entre estes diferentes minerais (Barnard et al., 2019). As dificuldades de processamento que o anatásio oferece tornam ineficazes os métodos físicos usuais de remoção de impurezas para que o concentrado obtido seja utilizado como matéria-prima para as rotas do sulfato ou do cloreto. Deste modo, é de grande relevância o desenvolvimento de novos processos metalúrgicos para viabilizar a utilização do titânio proveniente de minério de anatásio.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a caracterização química, por fluorescência de raios-X (FRX), e mineralógica, por difratometria de raios-X (DRX), de uma amostra de minério de anatásio, proveniente do depósito de Tapira. O objetivo específico é propor uma rota de beneficiamento mineral em escala laboratorial para a produção de um concentrado de anatásio para ser posteriormente utilizado no estudo de novas rotas hidrometalúrgicas de extração de titânio.

3. METODOLOGIA

A amostra proveniente do depósito de Tapira foi desagregada e quarteada, obtendo-se uma amostra cabeça (3 kg). A classificação granulométrica foi realizada a úmido em peneiras com abertura de 297, 250, 149, 105, 74, 53, 44 e 37 μm utilizando 0,9 kg de amostra. As frações obtidas foram homogeneizadas e quarteadas, retirando-se alíquotas representativas para análise por DRX e FRX. A identificação e quantificação das fases mineralógicas foram realizadas em um equipamento com radiação $\text{Co K}\alpha$ da Bruker, modelo AXS D4 Endeavour. Primeiramente, as frações foram pulverizadas a úmido em moinho McCrone, secas em estufa a 60°C , desagregadas e homogeneizadas. A identificação dos minerais foi realizada com um software da Bruker-AXS's Diffracplus EVA com o banco de dados PDF4 + 2021 e a quantificação das fases foi realizada pelo método de Rietveld com software Topas v.6. A caracterização química foi feita em um espectrômetro da Malvern Panalytical, modelo Axios Max com as mesmas alíquotas de amostras utilizadas para a análise por DRX. O preparo da amostra para análise por FRX foi realizado prensando 2 g de amostra com 0,6 g de ácido bórico (H_3BO_3), em uma prensa Fluxana da Vaneox.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as massas medidas em cada fração granulométrica. Observa-se que a maior fração da amostra (520,96 g, proveniente da fração de maior e menor granulometria) se distribui na fração mais grossa, 297 μm (236,88 g), e na fração mais fina $<37\mu\text{m}$ (284,08 g). A massa recuperada foi de 871,60 g, verificando-se uma perda de apenas 3,2% da massa inicial (900,00 g), durante a classificação.

Tabela 1: Massas finais obtidas para cada fração granulométrica.

	297 μ m	250 μ m	149 μ m	105 μ m	74 μ m	53 μ m	44 μ m	37 μ m	<37 μ m
Massa (g)	236,88	51,66	84,65	76,35	53,88	29,88	33,20	21,02	284,08

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos por FRX para todas as frações granulométricas e para a amostra cabeça. A quantificação mostrou que a amostra cabeça é composta majoritariamente por Fe₂O₃ (34,89%), TiO₂ (23,03%), SiO₂ (17,74%), Al₂O₃ (8,78%) e P₂O₅ (3,83%). Este resultado sugere que a amostra de anatásio em questão provavelmente é um *Run Of Mine*, tendo em vista que os teores encontrados são próximos aos obtidos por Chao (1989), Calçada et al. (2009) e De Matos (2002) para *Run of Mine* de Tapira. A partir do balanço de massa realizado para cada elemento através dos resultados de FRX, verificou-se que 64% do titânio se distribui na fração de maior e menor granulometria, sendo o percentual de TiO₂, na fração mais grossa, cerca de 1,75 vezes superior ao percentual na fração mais fina. Entretanto, este maior percentual de titânio nas duas frações foi acompanhado por um maior percentual de todos os outros elementos.

Tabela 2: Composição química das frações granulométricas e da amostra cabeça.

	297 μ m	250 μ m	149 μ m	105 μ m	74 μ m	53 μ m	44 μ m	37 μ m	<37 μ m	Cabeça
Óxidos	% m/m									
Na ₂ O	0,10	0,22	0,17	0,20	0,17	0,22	0,22	0,20	0,16	<0,1
MgO	0,74	0,72	0,74	0,57	0,48	0,45	0,52	0,43	0,28	0,53
Al ₂ O ₃	4,20	5,37	6,12	6,53	6,69	7,07	8,21	8,76	13,78	8,78
SiO ₂	8,44	23,31	25,81	29,19	29,28	28,45	26,95	23,34	14,65	17,74
P ₂ O ₅	3,20	3,04	2,85	3,05	3,18	3,57	3,80	4,12	5,05	3,83
CaO	0,77	0,95	0,89	0,95	0,92	0,99	0,98	1,04	0,91	0,89
TiO ₂	36,10	21,71	21,78	20,90	19,73	21,09	21,26	22,26	17,21	23,03
MnO	0,54	0,53	0,47	0,46	0,44	0,51	0,52	0,56	0,56	0,61
Fe ₂ O ₃	38,65	37,80	34,66	31,29	27,75	29,92	28,79	29,88	32,18	34,89
SrO	0,14	0,15	0,13	0,14	0,15	0,19	0,21	0,24	0,36	0,22
ZrO ₂	0,31	0,35	0,30	0,32	0,35	0,42	0,48	0,53	0,61	0,41
Nb ₂ O ₅	0,33	0,19	0,19	0,18	0,17	0,19	0,19	0,21	0,16	0,21
BaO	0,48	0,40	0,41	0,44	0,46	0,53	0,56	0,54	0,52	0,58

Os resultados obtidos por DRX para a amostra cabeça e para as frações encontram-se na Tabela 3. Para a amostra cabeça, verificou-se que os minerais majoritários são anatásio (23,69%), magnetita (17,45%), goethita (15,47%), quartzo (11,76%), hematita (11,21%), crandalita (10,50%), caulinita (7,21%) e ilmenita (2,38%), sendo estes minerais os portadores dos elementos majoritários. O balanço de massa para os minerais também indicou que o anatásio se concentra na fração mais grossa e mais fina, com maior percentual na mais grossa, acompanhado também de maiores percentuais dos outros minerais de modo geral. Este resultado está de acordo com o obtido por FRX.

Tabela 3: Quantificação s da amostra cabeça e das frações por DRX/Rietveld.

Mineral	297 μ m	250 μ m	149 μ m	105 μ m	74 μ m	53 μ m	44 μ m	37 μ m	<37 μ m	Cabeça
	% m/m									
Quartzo	6,09	18,73	22,74	24,80	25,18	25,31	21,66	17,19	4,85	11,76
Anatásio	35,89	19,21	18,50	19,55	19,51	20,61	21,04	21,23	19,15	23,69
Goethita	3,57	7,37	6,13	8,01	9,89	11,07	13,38	15,81	30,60	15,47
Hematita	16,02	15,34	11,81	9,95	10,19	10,66	10,05	10,87	8,95	11,21
Magnetita	25,54	24,21	24,31	21,45	17,11	14,86	13,37	13,41	5,16	17,45
Ilmenita	3,35	2,83	2,59	2,70	2,19	1,82	2,05	2,07	1,34	2,38
Caulinita	0,93	3,94	5,04	5,17	5,93	4,98	7,21	6,92	10,70	7,21
Crandalita	8,16	8,04	6,49	6,68	6,87	9,50	10,48	10,80	18,99	10,50
Flogopita	nd	nd	2,07	1,67	2,22	1,01	0,65	1,19	nd	nd

A caracterização química e mineralógica revelou a presença de grande quantidade de minerais de silício e portadores de ferro. Os minerais portadores de silício: quartzo, caulinita e flogopita poderiam ser removidos por separação em meio denso, utilizando iodeto de metileno ($d = 3,33 \text{ g/cm}^3$). Crandalita, um mineral de fosfato também flutuaria em meio de iodeto de metileno. A Tabela 4 apresenta as densidades relativas dos minerais presentes nas frações e o comportamento esperado em iodeto de metileno (NAVARRO e ZANARDO, 2018).

Tabela 4: Densidade relativa dos minerais e comportamento no iodeto de metileno.

Mineral	Fórmula química	Densidade relativa (g/cm^3)	Comportamento
Quartzo	SiO_2	2,65	Flutua
Anatásio	TiO_2	3,79 - 3,97	Afunda
Goethita	FeO(OH)	3,30 - 4,30	Afunda
Hematita	Fe_2O_3	5,20 - 5,26	Afunda
Magnetita	Fe_3O_4	5,71 - 5,2	Afunda
Ilmenita	FeTiO_3	4,10 - 4,90	Afunda
Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	2,61 - 2,68	Flutua
Crandalita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,78 - 3,04	Flutua
Flogopita	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F(OH)}$	2,78 - 2,85	Flutua

Com o método de separação supracitado, seria possível teoricamente remover silício, fósforo, cálcio, alumínio, magnésio e potássio dos demais componentes, já que todos seus minerais portadores possuem uma densidade menor em relação ao iodeto de metileno. Os produtos afundados seriam constituídos majoritariamente por anatásio, goethita, hematita, magnetita e ilmenita. Anatásio poderia ser concentrado ainda mais por separação magnética. Magnetita, ilmenita e hematita podem ser separadas do anatásio com a aplicação de campos magnéticos de 0,05-0,5 T, 0,5-1,0 T e 1,0-1,8 T, respectivamente (da Luz et al., 2010). O concentrado produzido seria então formado majoritariamente por anatásio e goethita. Vale destacar que estas etapas de separação dependeriam do grau de liberação do anatásio em relação aos diversos minerais, sendo necessária análise prévia de MLA (*Mineral Liberation Analysis*) para definir a granulometria adequada para estas separações. Com base nestas considerações, a Figura 1 apresenta um fluxograma geral para execução de um processo de concentração do minério da mina de Tapira em escala laboratorial.

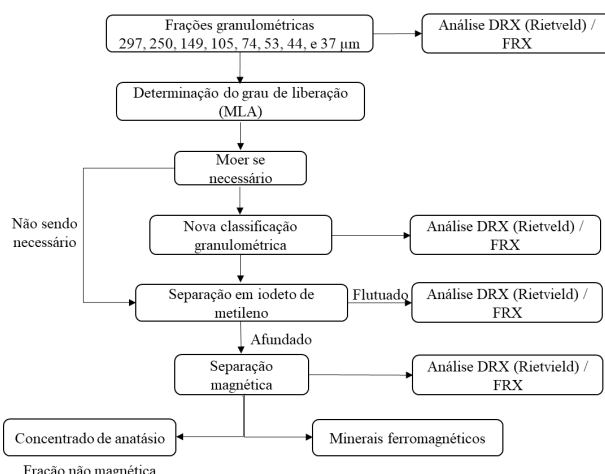


Figura 1: Fluxograma de concentração.

5. CONCLUSÕES

As análises mostraram que a amostra é majoritariamente composta pelos elementos: ferro, titânio, silício, alumínio e fósforo, e mineralogicamente composta por: quartzo, anatásio, goethita, hematita, magnetita, caulinita, crandalita e ilmenita. Também foi observado que 64% de todo titânio presente se concentra na fração de maior e menor granulometria. Entretanto, esta maior concentração é acompanhada de maiores percentuais dos outros minerais. Com a intenção de produzir um concentrado de anatásio em escala laboratorial, os minerais portadores de silício e fósforo flutuariam em iodeto de metileno. Os produtos afundados seriam formados por anatásio e pelos minerais portadores de ferro. Submetendo os produtos afundados à separação magnética, magnetita, ilmenita e hematita poderiam ser separados do anatásio. O concentrado final seria formado majoritariamente por anatásio e goethita e poderia ser empregado no estudo de novas rotas hidrometalúrgicas de obtenção de TiO_2 grau pigmento.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Andrey Linhares Bezerra de Oliveira e ao Manuel Castro Carneiro pela orientação, ao CETEM e toda equipe da COAMI, ao Reiner Neumann e Josimar Firmino de Lima pelas análises de DRX e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARNARD, K. R., MCDONALD, R. G., POWNCEBY, M. I., SPARROW, G. J., ZHANG, W. Processing anatase ores for pigment production. *Hydrometallurgy*, n. 185, p. 226-237, 2019.
- CALCADA, L.A., DA SILVA WILDHAGEN, G.R., GOMES, E.L.R.M., MARTINS, J.A., SILVA DIAS DA CUNHA, J.W. Procedure for obtaining high purity titanium dioxide in liquid-liquid extraction from anatase ore. *Brazilian Patent BR200705592-A2*, 2009.
- CHAO, T., Method for purifying TiO_2 ore. *Australian Patent 599090-A*. 1989.
- DA LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA. S. C. A. *Tratamento de Minérios*. 5 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2010.
- DE MATOS, M., DE FREITAS, L.R., HORTA, R.D.M. Process for the production of titanium concentrate from anatase ores with high utilization of the iron contents of the ore. *US Patent 6346223 B2*, 2002.
- HAIDER, A. J., JAMEEL, Z. N., AL-HUSSAINI, I. H. M., Review on: Titanium Dioxide Applications, *Elsevier*, n. 157, p. 17-29, 2019.
- NAVARRO, G. R., ZANARDO, A.; Tabelas para determinação de minerais, Material didático do Curso de Geologia, UNESP, 2018.
- WINKLER, J. Titanium Dioxide. *Vincentz Network, Hannover, Germany*, p. 30-40, 2003.